



(19)

(11) Publication number: 2001335

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 2000158963

(51) Int'l. Cl.: C07C 45/64 C07B 61/00 C07C 45/64

(22) Application date: 29.05.00

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 04.12.01

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: NIPPON ZEON CO LTD

(72) Inventor: KONDO YOSHIHISA
YOSHINO YASUSHI
MIKI HIDEAKI
NAKANO KEITA

(74) Representative:

**(54) METHOD FOR
PRODUCING 2-(1-
HYDROXYALKYL)
CYCLOALKANONE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing 2-(1-hydroxyalkyl)cycloalkanone in high yield and selectivity from a cycloalkanone and an n-alkylaldehyde in the presence of a small amount of water under mild conditions.

SOLUTION: This method for producing the cycloalkanone derivative by aldol condensation between a cycloalkanone and an n-alkylaldehyde in the presence of water and a basic catalyst; wherein the amount of the basic catalyst to be used is 0.04 mol per mol of the n-alkylaldehyde.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335529

(P2001-335529A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl.⁷
C 07 C 45/64
C 07 B 61/00
C 07 C 49/487

識別記号

3 0 0

F I
C 07 C 45/64
C 07 B 61/00
C 07 C 49/487

テマコト[®] (参考)

4 H 0 0 6

3 0 0 4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-158963(P2000-158963)

(22) 出願日 平成12年5月29日 (2000.5.29)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 近藤 佳久

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 吉野 泰

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 少ない水量と温和な条件下で収率よく、シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとから2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンを高収率および高選択率で得る方法の提供。

【解決手段】 シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとを水と塩基触媒の存在下でアルドール縮合して2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンを製造するに当たり、塩基触媒の量をn-アルキルアルデヒド1モル当たり0.04モル以下とすることを特徴とする2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとを水と塩基触媒の存在下でアルドール縮合して2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンを製造するに当たり、塩基触媒の量をn-アルキルアルデヒド1モル当たり0.04モル以下とすることを特徴とする2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンの製造方法。

【請求項2】 シクロアルカノンに対する水の使用量が、シクロアルカノンに対して重量比で0.4~1.5である請求項1記載の2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンの製造方法に関する。さらに詳しくは、シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとを特定量の塩基の存在下でアルドール縮合して2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンを効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジャスモン酸メチル及びジヒドロジャスモン酸メチル等の有用性については、特開昭56-147740号公報第2頁左上段1行~右上段1行に記載されているように、医薬中間体、香料物質として有用な価値のある成分で、香料、芳香製品たとえば非イオン系、アニオン系、カチオン系あるいは双性イオン系洗剤あるいは乾燥剤添加織物柔軟剤製品あるいはコロンの芳香を増大、強化させるのに用いられている。

【0003】 ジャスモン酸メチル等の合成法の一つとしては、特開昭56-147740号公報第3頁右下段6行~第7頁左上段13行に記載されているように、シクロアルカノンとアルデヒドとから出発してアルドール体を得、これを脱水してアルキリデンシクロアルカノンとし、更にこれの転位反応によりアルキルシクロアルケノンを得、これにマロン酸エステルを反応させて得られるマロン酸エステルーアルキルシクロアルケノン反応生成物の脱モノカルボキシル化により得る方法が知られている。

【0004】 この一連の反応のうち、初めのアルドール合成は、20~50℃の温度で、約30分~4時間(好ましくは、約30℃で約1時間)に亘り行われる。このときのシクロアルカノン対アルデヒドのモル比は、約3:1~1:3の範囲内で変化させることができるが、アルデヒド1モルに対し、ケトン1.8モルが好ましく、また、塩基触媒(例えは、水酸化ナトリウム等)とアルデヒドとのモル比は、アルデヒド1モルに対して、塩基触媒約0.05~0.1モル(好ましくは0.08モル)である旨記載されている(特開昭56-147740号公報第5頁右下段2行~第6頁左上段3行)。

【0005】 しかしながら、この方法では、多量の水(該公報実施例1ではアルデヒド430gに対して水1500ccと3.5倍もの水を使用)を使用することが必要である。そのため、同一の製造設備を使用すれば水の使用量が少ない場合より一回当たりの目的生成物が少なくなり、結果的に生産効率が悪いということになる。

【0006】 また、この公報に開示されたアルドール合成反応条件に従って本発明者らが追試を行ったところでは、中間体のアルドールの収率が約80%、更に脱水・異性化を経て得られるアルキルシクロアルケノンの収率は、出発物質基準で約57%と低く、シクロアルカノンへのアルデヒドの2分子付加体等の高沸点不純物が多量に生成している。従って、その精製に多大の労力を費やすことになる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明の目的は、前記事情に鑑み、少ない水量と温和な条件下で収率よく、シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとからアルドール体を得、ひいては、更にこれからアルキルシクロアルカノンを高収率で得る方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意研究を進めた結果、シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとから、アルドール体を得る反応において、使用する塩基を特定量以下に抑えれば、温和な条件下で高収率および高選択性でアルドール体を得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】 本発明は、シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとを水と塩基触媒の存在下でアルドール縮合して2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンを製造するに当たり、塩基触媒の量をn-アルキルアルデヒド1モル当たり0.04モル以下とすることを特徴とする2-(1-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンの製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について更に詳細に説明する。

【0011】 前述のとおり、本発明における塩基触媒の使用量は、n-アルキルアルデヒド1モルにつき、0.04モル以下、通常0.005~0.03モル、好ましくは0.006~0.008モル、とくに好ましくは0.007モルである。余り少なすぎると反応が進まず、多すぎると高沸点の副生成物が多くなり収率が低下する。

【0012】 シクロアルカノンに対する水の使用量は、シクロアルカノンに対して重量比で水を0.4~1.5、好ましくは0.45~0.9の割合で使用する。水の割合が多すぎると生産効率が悪くなり、水の割合が余

り少なすぎると高沸点の副生成物が多くなり収率が低下する。

【0013】シクロアルカノンとn-アルキルアルデヒドとのモル比は、とくに制限するものではなく、特開昭56-147740号公報記載の範囲でも充分使用できるが、本発明においてはとくにn-アルキルアルデヒド1モルに対するシクロアルカノンの使用量を、通常1.1~2.4モル、好ましくは1.5~2.1モル、とくに好ましくは1.7~1.9モルとするのが好適である。シクロアルカノンの割合が多すぎると生産効率が低下する傾向が生じ、余り少なすぎると収率が低下する傾向がある。

【0014】反応温度は、通常0~40℃、好ましくは15~30℃の室温付近である。反応温度が低いほど必要とする塩基触媒の量が多く必要になり、高すぎると副生成物(高沸点生成物)の生成が増し収率が低下する。

【0015】反応時間は、通常2.5~7.0時間、好ましくは3.5~4.5時間(アルデヒド滴下時間を含む)である。通常、シクロアルカノン、塩基触媒および水よりなる系にn-アルキルアルデヒドを滴下するが、滴下終了後、1時間位で反応を停止するのが好ましい。

【0016】本発明に用いる塩基触媒は、下記一般式

【化1】 $M(OH)_n$

(式中、Mは、Li、Na、Kなどのアルカリ金属またはMg、Ca、Baなどのアルカリ土類金属であり、nは、1または2に相当する整数である。)で示される塩基であることが好ましい。

【0017】本発明に用いるシクロアルカノンは、通常4~7員環の飽和脂肪族ケトン、好ましくは5員環のシクロペンタノンである。

【0018】本発明に用いるn-アルキルアルデヒドは、アルデヒド基の炭素を含めて炭素数1~7のモノアルデヒドが好ましく、とくに5~7のものが、とりわけ5のものが好ましい。

【0019】本発明は、不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を例示することができる。

【0020】本発明の反応は、絶対圧で10kPa~1MPa、好ましくは50~300kPa、より好ましくは100kPa前後で行う。

【0021】本発明の反応は、シクロペンタノンと水の2層系の反応であるから、これを破壊するような溶媒は使用しない。併用可能な溶媒としては、反応系において不活性な溶媒であって、生成物の分離精製を阻害しないものであればとくに制限はない。その具体例としては、沸点範囲が140~210℃程度の、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエンなど)、脂肪族炭化水素(ノナン、デカン、ウンデカンなど)などを挙げることができる。

【0022】このようにして得られた2-(1-ヒドロ

キシアルキル)シクロアルカノンの脱水・異性化で得られるアルキルシクロアルケノンにマロン酸ジエステルを反応させて、以下、マロン酸エステルーアルキルシクロアルケノン付加生成物を得た後、脱モノカルボキシル化による一連の工程により、アルキル(ジヒドロ)ジャスマネート及びその同族体を得ることができる(特開昭56-147740号公報第6頁左下段1行~第7頁左上段13行参照)。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の「%」及び「部」は特にことわりのない限り、それぞれ「重量%」及び「重量部」を示す。また各実施例、比較例の対比表を表1に示す。

【0024】また、収率、転化率及び選択率の計算は、下記のとおりである。

(1) 収率の測定方法

デカンを内部標準物質としたガスクロマトグラフィーによりアルドール体およびこれが脱水して生成するペンチリデンシクロペンタノンの生成量を求め、これらをもとに下記計算式により算出する。

収率(%) = [(生成したアルドール体のモル数 + 生成したペンチリデンシクロペンタノンのモル数) ÷ (反応に使用したアルデヒドのモル数)] × 100

(2) 転化率の測定方法

ガスクロマトグラフィーにおけるピーク面積を用いて下記式により計算する。

転化率(%) = [(アルドール体のピーク面積 + ペンチリデンシクロペンタノンのピーク面積) ÷ (アルドール体のピーク面積 + ペンチリデンシクロペンタノンのピーク面積 + 炭素数5のアルデヒドのピーク面積)] × 100

(3) 選択率の計算方法

選択率は下記式により計算する。

選択率(%) = (収率 ÷ 転化率) × 100

【0025】実施例1

機械的攪拌器、温度計、N₂シール、バレロアルデヒド滴下用ノズル(低流量用ポンプにて添加)を設置した500mlの4つロフラスコに、シクロペンタノン151g(1.8mol)、水76.4g及び25wt%NaOH 1.12gを加えた。得られた混合物に、バレロアルデヒド86.1g(1mol)を25℃に保ちながら2時間30分かけて滴下した。滴下後、反応混合物を25℃で1時間攪拌した。1時間後、少量の濃塩酸で中和し、分離後有機層をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、2-(1-ヒドロキシ-n-ペンチル)シクロペンタノンが148.6g(収率: 87.4%)得られていた。転化率、選択率はいずれも表1に示す。

【0026】実施例2

機械的攪拌器、温度計、N₂シール、バレロアルデヒド滴下用ノズル（低流量用ポンプにて添加）を設置した500mlの4つロフラスコに、シクロペントノン151g（1.8モル）、水72.7g及び25wt%NaOH 4.8gを加えた。得られた混合物に、バレロアルデヒド86.1g（1モル）を25℃に保ちながら2時間30分かけて滴下した。滴下後、反応混合物を25℃で1時間攪拌した。1時間後、少量の濃塩酸で中和し、分離後有機層をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、2-（1-ヒドロキシ-n-ペンチル）シクロペントノンが141.3g（收率；83.1%）得られていた。転化率、選択率はいずれも表1に示す。

【0027】実施例3

機械的攪拌器、温度計、N₂シール、バレロアルデヒド滴下用ノズル（低流量用ポンプにて添加）を設置した500mlの4つロフラスコに、シクロペントノン151g（1.8モル）、水127.5g及び25wt%NaOH 1.52gを加えた。得られた混合物に、バレロアルデヒド86.1g（1モル）を25℃に保ちながら2時間30分かけて滴下した。滴下後、反応混合物を25℃で1時間攪拌した。1時間後、少量の濃塩酸で中和し、分離後有機層をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、2-（1-ヒドロキシ-n-ペンチル）シクロペントノンが153.7g（收率；90.4%）得られていた。転化率、選択率はいずれも表1に示す。

【0028】実施例4

機械的攪拌器、温度計、N₂シール、バレロアルデヒド滴下用ノズル（低流量用ポンプにて添加）を設置した500mlの4つロフラスコに、シクロペントノン17*

* 6.7g (2.1モル)、水122.8g及び25wt%NaOH 6.24gを加えた。得られた混合物に、バレロアルデヒド86.1g（1モル）を25℃に保ちながら2時間30分かけて滴下した。滴下後、反応混合物を25℃で1時間攪拌した。1時間後、少量の濃塩酸で中和し、分離後有機層をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、2-（1-ヒドロキシ-n-ペンチル）シクロペントノンが159.3g（收率；93.7%）得られていた。転化率、選択率はいずれも表1に示す。

【0029】比較例1

機械的攪拌器、500ml滴下ロート、浸没温度計、還流冷却器および5リットル加熱用マントルならびにドライアイス/イソプロピルアルコール浴を設けた5リットル反応フラスコに16.5gの水酸化ナトリウムと1500ccの水を入れた。得られた混合物を30℃に加温した。ドライアイス/イソプロパノール浴で反応温度を30℃に保ちつつ、756g (9.0モル)のシクロペントノンを攪拌下、15分かけて滴下した。つぎに430g (5.0モル)のn-バレロアルデヒドを、温度30℃を保ちつつ攪拌下に40分かけて滴下した。添加後、反応混合物を30℃で1時間攪拌した。1時間後、滴下用ピペットを用い30.0gの酢酸を加え、有機層をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、2-（1-ヒドロキシ-n-ペンチル）シクロペントノンが80.6%の收率で得られていた。転化率、選択率はいずれも表1に示す。

【0030】

【表1】

	シクロペントノン	バレロアルデヒド	NaOH	水(g)	水/シクロペントノン	温 度	滴下時間+滴下終了後の攪拌時間	收 率	転化率	選択率
実施例1	1.8モル	1モル	0.007モル	76.4	0.51	25℃	3.5時間	87.4%	97.8%	89.4%
	151g									
実施例2	1.8モル	1モル	0.03モル	72.7	0.48	25℃	3.5時間	83.1%	100%	83.1%
	151									
実施例3	1.8モル	1モル	0.0097モル	127.5	0.84	25℃	3.5時間	90.4%	100%	90.4%
	151									
実施例4	2.1モル	1モル	0.039モル	122.8	0.69	0℃	3.5時間	93.7%	97.5%	96.1%
	176.7									
比較例1	9モル	5モル	16.5g	1500	1.98	30℃	1時間40分	80.6%	100%	80.6%
	1.8	1	0.0825	=1500/756						

【0031】

50 【発明の効果】本発明によれば、シクロアルカノンと飽

7
和脂肪族アルデヒドを原料として生産効率の良い方法
で、すなわち低濃度触媒の存在下で収率よく、2-(1
-ヒドロキシアルキル)シクロアルカノンを得ることが
できる。

フロントページの続き

(72)発明者 三木 英了
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 中野 景太
岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1 日
本ゼオン株式会社水島工場内
F ターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA02 BA28 BA29
BA69 BB31 BB61 BC34
4H039 CA60 CF30